

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04356922 A**

(43) Date of publication of application: 10 . 12 . 92

(51) Int. Cl.

**H01L 21/302
C23F 4/00**

(21) Application number: 03206600

(22) Date of filing: 16 . 05 . 91

(71) Applicant: **TOSHIBA CERAMICS CO LTD**(72) Inventor:
**IGARASHI NOBORU
SHIMAI SHUNZO
MORITA TAKASHI
ANDO KAZU
TAKEUCHI NOBUYOSHI
SHIKAUCHI SATOSHI.**(54) **PLASMA DISCHARGE MEMBER**

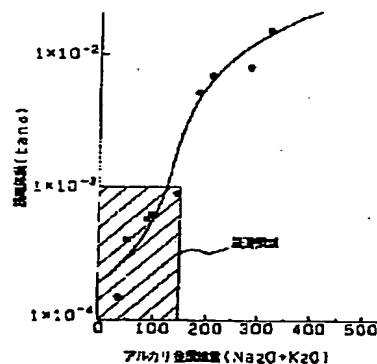
(57) Abstract:

PURPOSE: To suppress generation of particles (dust) which give influence on a silicon wafer and realize long operation life of a plasma discharge member itself by using a high purity alumina member which transmits a microwave and ensures excellent corrosion proof characteristic in the plasma discharge atmosphere as the plasma discharge member.

CONSTITUTION: A discharge member having the property of transmitting microwave for use in the $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ gas and plasma discharge ambience is made of a high purity polycrystal alumina or a high purity single crystal alumina. A plasma discharge member is formed of a high purity polycrystal alumina or a high purity single crystal alumina. Moreover, a plasma discharge member having excellent chemical corrosion proof characteristic can be obtained by suppressing a total amount of alkali metal (Na_2O , K_2O) to 150ppm or less and setting a dielectric loss ($\tan\delta$) to 1×10^{-3} or less. Accordingly, such plasma discharge member provides a large industrial and economical effect in improvement of yield of silicon wafer, long operation life of discharge member and maintenance after continuous operation. The similar effect can also be expected in such a case as providing

a plasma discharge plate to use as a window for transmitting variety of electromagnetic waves.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



特開平4-356922

(43) 公開日 平成4年(1992)12月10日

(51) Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/302

B 7353-4M

C 2 3 F 4/00

D 7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平3-206600

(22) 出願日

平成3年(1991)5月16日

(71) 出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 五十嵐 昇

千葉県東金市小沼田字戌開1573番8 東芝
セラミックス株式会社東金工場内

(72) 発明者 島井 駿彦

千葉県東金市小沼田字戌開1573番8 東芝
セラミックス株式会社東金工場内

(72) 発明者 森田 敬司

千葉県東金市小沼田字戌開1573番8 東芝
セラミックス株式会社東金工場内

(74) 代理人 弁理士 田辺 徹

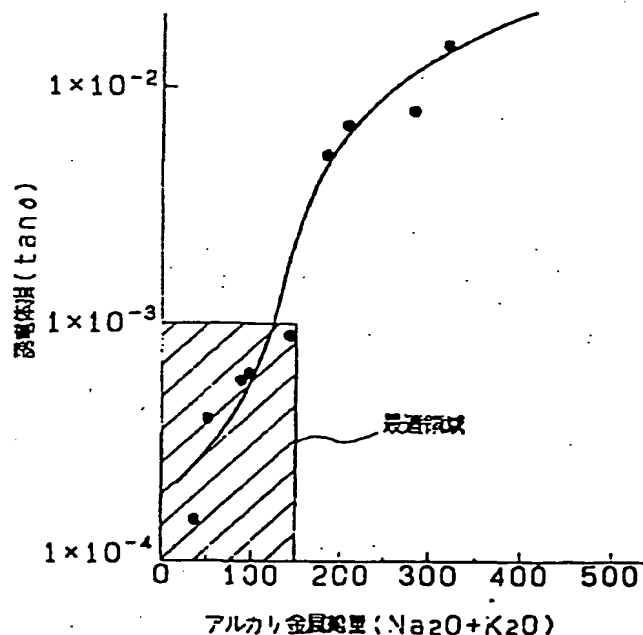
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ放電部材

(57) 【要約】

【構成】 マイクロ波を透過させる性質を持ち、 CF_4 、 +O_2 ガス中、かつプラズマ放電雰囲気中において使用される放電部材で、高純度多結晶アルミナまたは高純度単結晶アルミナで作られている。

【効果】 プラズマ放電部材を、高純度多結晶アルミナまたは高純度単結晶アルミナで作製、アルカリ金属 (Na_2O 、 K_2O) の総量を150ppm以下に規制し、かつ誘電体損 ($\tan \delta$) を 1×10^{-3} 以下にすることによって、化学的耐食性に優れたプラズマ放電部材を得ることができる。従って、シリコンウェーハの歩留まり向上、放電部材の長寿命、連続運転によるメンテナンス等において、工業的経済効果が非常に大きい。プレート状にして各種電磁波を浸透する窓として使用する場合も同様な効果が期待される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 マイクロ波を透過させる性質を持ち、かつプラズマ放電雰囲気中において使用される放電部材において、高純度多結晶アルミナまたは高純度単結晶アルミナで作られていることを特徴とするプラズマ放電部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体シリコンウェーハ用マイクロ波プラズマドライエッチング装置等でパイプ状、ベルジャー状又はプレート状で電磁波透過窓として使用されるプラズマ放電部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 シリコンウェーハ用マイクロ波プラズマドライエッチングは、マイクロ波を使用することによりプラズマを発生し、つくられた非荷電活性粒子非加速イオンとウェーハ膜物質の化学反応により膜を削ることによりエッチングする方法である。従来は、このプラズマ放電部材として石英ガラス又は一般的なアルミナセラミックスが使われていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 石英ガラス製のプラズマ放電部材は $CF_4 + O_2$ ガス中、マイクロ波透過によるプラズマ放電雰囲気での耐食性に問題があった。つまり、石英ガラスの腐食により発生したパーティクル（塵）がドライエッチング中のシリコンウェーハ上に沈着し、ウェーハ不良の原因になると同時に、石英ガラス製のプラズマ放電部材に腐食による穴があき、短時間でライフエンドとなった。

【0004】 また、99%アルミナセラミックスの場合、赤熱して破損する問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明はマイクロ波を透過させる性質を持ち、ガス中、かつプラズマ放電雰囲気中において使用される放電部材において、高純度多結晶アルミナまたは高純度単結晶アルミナで作られていることを特徴とするプラズマ放電部材である。

【0006】

【作用】 本発明は、マイクロ波を透過し、かつプラズマ放電雰囲気中での耐食性に富む高純度アルミナ部材をプラズマ放電部材として用いることにより、シリコンウェーハに影響を与えるパーティクル（塵）の発生を抑制し、かつ、プラズマ放電部材自体の長寿命化を計る。

【0007】

【実施例】 図1にプラズマ放電方法を示す。図1はマイクロ波プラズマドライエッチング装置のプラズマ放電機構の断面図である。プラズマ放電部材1に対して垂直に設けられた導波部材2を通じてマイクロ波3が放射されるようになっている。マイクロ波3はプラズマ放電部材1を透過してプラズマ放電部材内部6に到達するように

なっている。導入ガス5は $CF_4 + O_2$ で、プラズマ放電部材内部6に導入されると、マイクロ波3によりプラズマ状態になり、活性化され、活性ガス7となってウェーハ処理室4へ送られる。

【0008】 上記プラズマ状態を発生させるプラズマ放電部材において、 Al_2O_3 99.9wt%以上の高純度の多結晶アルミナまたは単結晶アルミナ製のプラズマ放電部材を使用した。部材の肉厚は3mmであり、プラズマ放電部材内部へ $CF_4 + O_2$ ガスを導入し、部材の長さ方向中央部の外側より2.5GHzのマイクロ波を照射した結果、従来の厚さ4mmの石英ガラス製のプラズマ放電部材では部材が20時間で腐食穴が開いたのに対し、本発明の高純度アルミナ製のプラズマ放電部材では500時間経過しても腐食の進行が見られないものがあつた。

【0009】 一般的にいつて、セラミックス材料の誘電的性質は、文献『セラミック入門第2版』（Introduction to Ceramic Second Edition）第879～938頁に述べられているように、粒界のガラス質部分が誘電体損に対して大きく寄与しているため、低損失のセラミックスを得るにはガラス相の生成を注意深く制御する必要がある。

【0010】 このため、粒界に2次相を形成するような不純物は避ける必要があり、不純物総量の規制は重要である。特に、その不純物成分中でガラス相を形成しやすく、また、電荷のチャージによりイオンとして動きやすく、自己発熱の要因となる Na_2O 、 K_2O 等のアルカリ金属成分は極力さける必要がある。誘電体損（ $\tan \delta$ ）によって消費されるエネルギーは、材料の局所的な発熱、高温化を招き、材料の割れ、腐食等の発生ならびに悪化へと結びつく。

【0011】 実験によれば、アルカリ金属（ Na_2O 、 K_2O ）の総量を150ppm以下に規制することが好ましい。

【0012】 また、誘電体損（ $\tan \delta$ ）を 1×10^{-3} （2.45GHz）以下にすることが好ましい。

【0013】 さらに、アルカリ金属（ Na_2O 、 K_2O ）の総量を150ppm以下にし、かつ常温における誘電体損（ $\tan \delta$ ）を 1×10^{-3} 以下にすることが好ましい。

【0014】 また、セラミックスの場合、絶縁耐力を低下させる最も大きな要因として気孔の存在が上げられ、プラズマ放電部材に使われる材料としてはより緻密質であることが望まれる。本発明においてもかさ密度3.95（ g/cm^3 ）以上にするのが望ましい。

【0015】 プラズマ放電部材を、高純度多結晶アルミナまたは高純度単結晶アルミナで作り、アルカリ金属（ Na_2O 、 K_2O ）の総量を150ppm以下に規制し、かつ誘電体損（ $\tan \delta$ ）を 1×10^{-3} 以下にすることによって、化学的耐食性に格段に優れたプラズマ

放電部材を得ることができる。

【0016】

【実施例1～6】本発明の好適な実施例として、高純度多結晶アルミナ製で、アルカリ金属 (Na_2O 、 K_2O) の総量および誘電体損 ($\tan\delta$) を許容値の範囲内で種々に変化させたプラズマ放電部材の実施例1～5と、高純度単結晶アルミナ製のプラズマ放電部材の実施例6を説明する。

【0017】高純度アルミナ粉 (純度99.9%) 100部と、硫酸マグネシウム7水塩0.5部と、バインダーとしてPVA (ポリビニルアルコール) 1部を混合し、スリップにする。この場合、硫酸マグネシウム7水塩は粒成長抑制剤である。スリップにした原料は、スプレードライヤーで乾燥して造粒する。この造粒粉をアイソスタティックプレスにより例えば1トン/cm²の圧力でパイプ状に成形し、これを所定の形状に研削加工する。得られた加工体は、例えば外径X内径X長さが約55mmX45mmX1200mmになっている。これを1100℃で仮焼成してバインダーを飛散させた後、水素雰囲気中1800℃で6時間焼成を行い、パイプ状の高純度多結晶アルミナを得る。

【0018】また、比較例として、従来の石英ガラス製のプラズマ放電部材の比較例11と、多結晶アルミナ製で、アルカリ金属 (Na_2O 、 K_2O) の総量および誘電体損 ($\tan\delta$) を許容値の範囲外で種々に変化させたプラズマ放電部材の比較例2～5を説明する。それらの特性を表1に示す。

【0019】アルカリ金属 (Na_2O 、 K_2O) の総量は、偏光ゼーマン原子吸光光度法により化学分析した。また、誘電体損 ($\tan\delta$) は、2.5GHz、室温での測定値である。パーティクル発生比はシリコンウェーハ上に付着するパーティクル (塵) をパーティクルカウンターでカウントし、その数量を対比したものである。それらの結果を表1に示す。

【0020】比較例1の従来の石英ガラス製プラズマ放電部材では、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ ガス中でのプラズマ雰囲気による耐食性に問題があり、8時間でパーティクル (塵) の発生が見られてシリコンウェーハの歩留まり低下となり、最終的には20時間で部材が破壊し、ライフエンドとなった。

【0021】比較例2～4のように、特にアルカリ金属が多く、誘電体損 ($\tan\delta$) の大きいプラズマ放電部材には赤熱割れが発生しており、使用に耐え難いことが確認された。比較例5も最終的には割れが生じてライフエンドとなった。

【0022】実施例1～6の、本発明の高純度アルミナ製プラズマ放電部材の場合、プラズマ雰囲気中での耐食性に優れ、パーティクル (塵) の発生も見られなかった。特に実施例4～6においては、500時間という長時間にわたって安定してプラズマ放電が可能であった。さらに高純度単結晶アルミナ製のプラズマ放電部材の実施例6においては、500時間を経過してもパーティクルの発生が見られなかった。

【0023】図2に多結晶アルミナ中のアルカリ金属 (Na_2O 、 K_2O) の総量と誘電体損 ($\tan\delta$) の相関をグラフで示したが、この結果と表1の評価結果によりアルカリ金属 (Na_2O 、 K_2O) の総量が150ppm以下、誘電体損 ($\tan\delta$) が 1×10^{-3} 以下の特性を持つ高純度アルミナ製の部材が本発明のプラズマ放電部材として最適であることが確認された。また、実施例6に示されているように、高純度単結晶アルミナ (サファイア) 製のプラズマ放電部材についても、高純度多結晶アルミナ製のプラズマ放電部材と同等ないしそれ以上の効果が確認されており、プラズマ放電部材として実用が可能であるが、経済コスト的には多結晶アルミナ部材に及ばない。

【0024】

【発明の効果】本発明はマイクロ波を透過させる性質を持ち、かつプラズマ放電雰囲気中において使用される放電部材において、高純度多結晶アルミナまたは高純度単結晶アルミナで作られていることを特徴とするプラズマ放電部材であるため、前記条件下にて化学的耐食性に優れたプラズマ放電部材を得ることができる。従って、シリコンウェーハの歩留まり向上、放電部材の長寿命、連続運転によるメンテナンス等において、工業的経済効果が非常に大きい。

【0025】プレート状にして各種電磁波を浸透する窓として使用する場合も同様な効果が得られる。

【0026】

【表1】

	材 質	Na ₂ O, K ₂ Oの総量 (ppm)	誘電体損 (tan δ)	寿命時間 (hr)	パーティクル (塵)発生量	評価
比較例1	石英ガラス	5	1.5×10^{-4}	20	1.0	×
比較例2	多結晶アルミナ	320	1.5×10^{-2}	赤熱割れ	—	×
比較例3	—	280	8×10^{-3}	赤熱割れ	—	×
比較例4	—	200	7×10^{-3}	赤熱割れ	—	×
比較例5	—	180	5×10^{-3}	42	1.0	×
実施例1	高純度多結晶アルミナ	145	9×10^{-4}	250	0.6	○
実施例2	—	110	6.4×10^{-4}	350	0.6	○
実施例3	—	90	6×10^{-4}	490	0.5	○
実施例4	—	50	4×10^{-4}	580	0.5	○
実施例5	—	35	1.5×10^{-4}	615	0.5	○
実施例6	高純度単結晶アルミナ	15	2×10^{-5}	721	0.4	○

×: 不良

○: 良好

【図面の簡単な説明】

【図1】 マイクロ波プラズマドライエッチング装置のプラズマ放電機構の断面図。

【図2】 多結晶アルミナ中のアルカリ金属総量と誘電体損の関係を示す図。

【符号の説明】

1 プラズマ放電部材

2 導波部材

3 マイクロ波

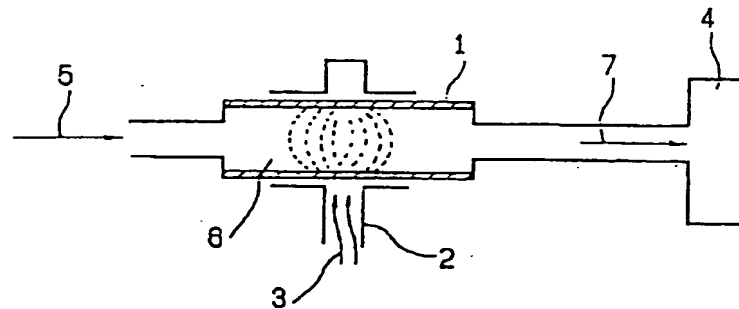
20 4 ウェーハ処理室

5 導入ガス

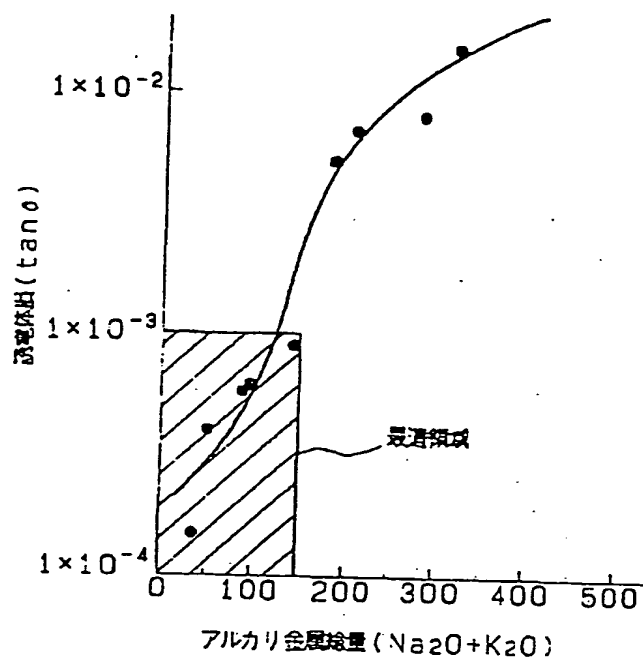
6 プラズマ放電部材内部

7 活性ガス

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 安藤 和

千葉県東金市小沼田字戌開1573番8 東芝
セラミックス株式会社東金工場内

(72)発明者 竹内 延吉

千葉県東金市小沼田字戌開1573番8 東芝
セラミックス株式会社東金工場内

(72)発明者 鹿内 聡

神奈川県秦野市曾野30 東芝セラミックス
株式会社中央研究所内